

Ministry of Industry
and Trade

Group 8 - Class 3

No. 1,058,986

Industrial Property
Department

Composition for the coating of metal and its applications.

SOCIETE CONTINENTALE PARKER, located in France (Seine).

Applied for on March 31, 1952 at 16:57 hours, in Paris.

Awarded on November 10, 1953. - Published on March 22, 1954.

(Patent application filed in the United States of America on October 10, 1951, in the name of Mr. Robert M. Sowers. - Declaration by the applicant.)

The present invention concerns a composition and a process for the treatment of soft steel, zinc and aluminum services, in order to provide a base for painting, and more particularly an acidic aqueous dispersion containing specific resinous materials which, when suitably applied to a steel, zinc or aluminum surface, produces on said surfaces an improved protective film which is suitable to accept the painting.

Within the framework of the technique used in treating soft steel, zinc and aluminum surfaces in order to obtain a base for painting, a known method consists of first preparing the surface to be painted by treating it with an acid which is intended to clean the surface and, at the same time, to leave it in a state which does not favor phenomena of corrosion. At the present time, phosphoric acid is used for this purpose, and the use of said acid is generally followed by the application of a solution containing a small quantity of hexavalent chromium. United States Patent No. 2,296,070, filed on September 22, [illegible date], proposes the treatment of a metallic surface by means of an aqueous emulsion of phosphoric acid containing a small quantity of alkyd resin modified by a phenol in a resin solvent and a rather large quantity of ferric oxide with a wetting agent and, after drying, the treatment of the surface by means of a phosphoric acid solution containing hexavalent chromium, the annealing of the part concerned and the subsequent application of a top coat of paint, enamel, varnish or other similar product. This patent especially discloses that metallic surfaces which are provided with a base coat of paint can advantageously be kept from rusting by placing the surface of the base coat of paint in contact with a variety of acidic solutions. Among other things, United States Patent No. 2,385,800, filed on February 27, 1941, proposes the combination of the following classical operations of preparation of a metallic surface, with a view to applying paint thereto, by means of cleaning, covering with chemicals and application of a first coat (base coat) of paint prior to the application of the finish coating, into a single operation, by incorporating a suitable resin as a vehicle within an aqueous phosphoric emulsion containing an emulsifying active-cation agent. These various solutions present certain practical disadvantages. For example: the process according to Patent No. 2,296,070 and an additional stage to the ongoing process of preparation of metallic surfaces for painting, which increases the cost of the painting; the process according to Patent No. 2,385,800, by completely foregoing the use of paint, presents disadvantages which include the sacrificing of the external appearance and the reduced effectiveness of anti-rust protection.

The present invention concerns a process by means of which it is possible to forego the

operation which coats the metallic surface with a base coat of paint and to apply the top coat of paint directly to the coating which is produced by the primary chemical treatment according to the invention. In a certain sense, the present invention is a refinement of the treatment proposed in Patent No. 2,296,070, in that it provides a two-stage process for the painting of a metallic surface – that is, primary chemical treatment followed by the application of the finish coat of paint – and completely eliminates the classic treatment by means of hexavalent chromium which, to date, was considered indispensable. We have seen that the composition and the coatings which are formed through the use of the process according to the invention are particularly advantageous for cans intended for food products, oils, etc., and covered by a [illegible word] layer of varnish, for the preparation of automobile body panels for painting, and for the treatment of hot-dipping galvanized zinc or solid zinc surfaces. The use, in the present composition, of water as a vehicle, replacing the organic solvents used to date, reduces the risks involved in treatment and provides a solution which reacts better with the underlying surface. In addition, the process considerably reduces the waiting period necessary between the application of the primary chemical treatment and the application of the finish coating.

In general, the composition according to the invention includes phosphoric acid, an alkyd resin modified by an oil and an appropriate resin solvent, an appropriate pigment and a bonding agent for improving the mutual solubility of the oily phase and the aqueous vehicle, and a small quantity of a wetting agent. The composition envisaged for treating the surface of a metal such as soft steel, zinc or aluminum may include the following elements in approximately the proportions indicated:

Phosphoric acid: 5 to 15%.

Alkyd resin modified by an oil: 5 to 15%.

Pigment containing iron oxide and/or clay: 10 to 25%.

Resin solvent: 10 to 30%.

Aliphatic alcohols and ethylene diglycol: 1 to 10%.

Wetting agent: 0.01 to 0.5%.

Water: 25 to 50%.

The phosphoric acid plays a dual role in the composition: it helps to form an emulsion of oil in the water, and it attacks the underlying metal, forming with it an insoluble coating characteristic of phosphate. For the great majority of applications, we have noted that proportions of phosphoric acid lower than 5% are ineffective for the production of a sufficiently adherent film, and we have found that the resistance to salt spray corrosion was too weak to be satisfactory. Phosphoric acid, in proportions of 5 to 15%, is satisfactory for treatment characteristic of sheet metal automobile body panels, metal cans for food products, and other surface applications on steel. It should be noted, however, that, with regard to the treatment of steel surfaces which have been pre-sanded, a satisfactory adherent coating is formed on the basis of solutions whose phosphoric acid content may be between approximately [illegible figure]% and 15%. In addition, with regard to hot-dipping galvanized surfaces, we have successfully used concentrations as low as 1%. The best results have been obtained with phosphoric acid concentrations of approximately 9 to 10%. Proportions of phosphoric acid within the range of 5 to 15% form compositions with a pH of approximately 1.5 to 0.5 – that is, much more acidic than the products previously used for the purpose, which had a pH of approximately 4.

A rather limited category of resinous materials has proven satisfactory for the object of the invention. These materials include alkyd resin modified by oil; the quantity of oil used to modify the alkyd resins may vary between approximately 80% and [illegible figure]%. In

addition, alkyd resins simultaneously modified by oil and phenol have also been found appropriate. ~~Similarly, and although it is known that melamine resins are extremely sensitive~~ to acids, which make them set, we have found that alkyd resins modified by oil and mixed with proportions of melamine resins which may reach 10% of the alkyd resins produce, against all expectations, films of superior adherence which present excellent resistance to corrosion.

The oils which may be used to modify the alkyd resins include both drying oils (for example, linseed oil, perilla oil, fish oil, china wood oil, oiticica oil) and semi-drying or non-drying oils (soybean oil, dehydrated castor oil, coconut oil. etc.).

The pigment part of the product is intended to give it body and to help maintain the dispersion of the elements, which turns out to be very difficult at the low pH values used. In this connection, it should be noted that, although red iron oxide or clay or a mixture thereof may be used equally well, a load ratio less than about 10% is insufficient for maintaining dispersion. We have noted that the presence of impurities in the iron oxide, such as carbonates, resulted in a pigment which was not entirely satisfactory, and that, in order to obtain the best results, it is preferable to use a quality pigment made of oxide and clay.

In order to facilitate the mixture of the product which constitutes the object of the invention, a solvent is indispensable for the resinous faction. The alkyd resins may be conveniently dissolved in a variety of solvents of the hydrocarbon type, such as toluene, xylene, mineral spirits, naphtha with a high dissolving capacity, or chlorinated hydrocarbons, such as trichloroethylene, methylene dichloride, etc.

We have noted that aliphatic alcohols and ethylene diglycol are particularly advantageous as agents capable of improving the mutual solubility of the oily phase and water. It is possible to use isopropyl alcohol, butyl alcohol, methyl, ethyl and butyl ethers of ethylene glycol and diethylene glycol, and particularly isopropanol and butyl ether of ethylene glycol. Mixtures of these solvents are equally satisfactory. The presence of the mutual solvent is not necessary in order to achieve effective dispersion; however, dispersion is distinctly facilitated thereby, and the resistance of the coating to corrosion is improved thereby, to the point where the use thereof is indicated and preferable.

In order to increase the spreading effect and the uniformity of distribution of the composition on the treated surface, we have found that it is preferable to incorporate within the solution a small proportion of a wetting agent, at a rate of approximately 0.01 to 0.5%. The type of wetting agent may vary; we have noted that, within the limits indicated above, any known wetting agent in the non-ionic, cationic and anionic categories may be used in a satisfactory manner. Among the wetting agents which have been shown to be useful, we may note: superior sulfonated alcohols, such as oleic alcohol and myristyl alcohol, sodium lauryl sulfate, condensation products of sulfonic beta-naphthalene acid with alcohols having three or more carbon atoms, alkyl aryl sulfonates, alkyl aryl ethers of polyethylene glycol, condensation products of oleic acid and amino-ethanolamine, etc.

In order to prepare the composition, the indicated quantities of raising, pigment and organic solvents are well mixed in a ball-mill. It is then possible to add phosphoric acid, water and the wetting agent to the ball-mill and continue milling until the composition becomes homogeneous. The composition is then sprayed or brushed onto the metal; some results, not particularly good, have been obtained by immersing the metal within the composition. The application of the composition may take place at room temperature; preferably, the quantity of composition applied will enable the coating formed on the surface of the metal to have, after

drying, a thickness of approximately 0.010 to 0.023 mm. We have noted that this particular thickness represents the optimum coating with regard to salt spray corrosion resistance, adherence, and overall ability to accept the top coat of paint.

Several non-exhaustive examples are cited below, in order to explain in greater detail the composition and process according to the invention:

Example 1:

Alkyd resin, phenolated with medium-viscosity ("medium long") oil (52% oil): 10.7%.
Iron oxide: 16.0%.
Clay (pigment quality): 9.2%.
Toluene: 10.7%.
Butyl cellosolve: 4.9%.
Wetting agent: 0.1%.
Water to make up 100%.

To the composition in Example 1, we added variable proportions of phosphoric acid – that is: 1.5, 7.5, 10, 12.5 and 15% – and when the composition was applied to iron, zinc and aluminum surfaces, it formed adherent coatings, reddish-brown in color, at all concentrations of phosphoric acid above 5%; moreover, comparable coatings were formed on zinc surfaces with the 1% solution. Following the application of a standard-type finish layer of paint, we noted satisfactory resistance of all these surfaces to corrosion, within the framework of a standard salt spray test.

Example 2:

Phosphoric acid: 10%.
Alkyd resin, phenolated with "medium long" oil (52% oil): 10.7%.
Toluene: 10.7%.
Methyl ether of ethylene glycol: 4%.
Wetting agent: 0.1%.
Water to make up 100%.

To the formula set forth above, we added various proportions of pigment quality clay and iron oxide, between 5% and 40%, so that, within the mixture thus obtained, the proportions varied between 100% clay and 100% iron oxide. We noted that the quantities of clay alone, iron oxide alone or mixtures thereof, within the range of 10 to 25% by weight of the composition, provided coatings whose resistance to corrosion was satisfactory, but that quantities below 10% gave rise to coatings whose resistance to corrosion was too weak. Quantities above 25% result in a material which, although it is chemically appropriate to constitute a coating, is too thick to be sprayed (vaporized) and uniformly applied. We varied the proportion of resin solvent, in the composition in Example 2, between 5% and 40%, at intervals of 5%; we noted that quantities between 10% and 30% produced an oil-in-water dispersion which had the desirable fluidity and the ability to resist sedimentation which are necessary to ensure the success of the application. Similarly, we substituted other toluene and xylene resin solvents, such as trichloroethylene, methyl and ethyl ethers of ethylene glycol, butyl acetate and turpentine, for resins modified by high-viscosity ("high") oils and obtained similar results.

We also varied the proportion of mutual solvent between 1% and 10%, because we noted that quantities lower than about 1% or higher than about 10% did not produce any appreciable advantage. Butyl ether of ethylene glycol, at a proportion of about 4%, provided the most

satisfactory film, which was completely free of blisters (pinholes) and extremely smooth and adherent.

Example 3:

Phosphoric acid: 10%.
Iron oxide: 16%.
Clay: 9%.
Butyl ether of ethylene glycol: 4%.
Wetting agent: 0.1%.
Water: the balance.

To this composition, we added a certain number of modified alkyd resins in quantities between 5 and 15%, such as: an alkyd resin modified by a drying oil, in a proportion of 335 liters of oil per 100 kilograms of resin; an alkyd resin modified by a medium-viscosity oil, the resin being phenolated and modified by 52% of drying oil; an alkyd resin modified by approximately 32% of non-drying oil; an alkyd resin modified by rosin and oil, containing approximately 33% oil, etc. In each case, the coating formed on the surface of steel, aluminum and zinc bodies showed satisfactory adherence and resistance to corrosion.

The best coatings were obtained through the use of a composition which contained components in the following percentages:

Alkyd resin, modified by medium-viscosity oil, phenolated in toluene (50% solids): 19.5%.
Iron oxide: 13.5%.
Clay (pigment quality): 7.7%.
Phosphoric acid (75%): 4.5%.
Wetting agent: 0.1%.
Water: 41%.

Naturally, the invention is not limited to the embodiments described above, which are cited by way of example only.

SUMMARY

The invention has the following principal objects:

1. Coating composition intended to attack the surface of a metal such as soft steel, zinc or aluminum and to form, on said surface, an anti-corrosion coating which is an acceptor of paint, said composition being especially remarkable by virtue of the following characteristics, considered separately or in combination:
 - a. It includes an acetate aqueous solution of phosphoric acid, an alkyd resin modified by an oil in solution within a hydrocarbon solvent, a pigment such as iron oxide or pigment quality clay or mixtures thereof, and a wetting agent, wherein the phosphoric acid is in a proportion of approximately 1 to 15% and said pigment is in a proportion of approximately 10 to 25%.
 - b. Said composition contains a mutual solvent of the aqueous solution and the resin and has the pH between 0.5 and 1.5.
 - c. Said composition consists of the following components:

Phosphoric acid: 5 to 15%.

~~Alkyd resin of the phenolic type, modified by a medium-viscosity oil containing 10%~~

melamine resin: 5 to 15%.

Pigment: 10 to 25%.

Iron oxide: 0 to 25%.

Clay: 0 to 25%.

Resin solvent: 10 to 30%.

Mutual solvent: 1 to 10%.

Wetting agent: 0.01 to 0.5%.

Water: 25 to 55%.

d. Said composition consists of the following components:

Phosphoric acid: 5 to 15%.

Alkyd resin, modified by oil: 5 to 15%.

Pigment: 10 to 25%.

Iron oxide: 0 to 25%.

Clay: 0 to 25%.

Resin solvent: 10 to 30%.

Mutual solvent: 1 to 10%.

Wetting agent: 0.01 to 0.5%.

Water: 25 to 55%.

e. Said composition consists of the following components:

Alkyd resin, modified by medium-viscosity oil, phenolated in toluene (50% solids): 19.5%.

Iron oxide: 13.5%.

Clay (pigment quality): 7.7%.

Phosphoric acid (75%): 13.7%.

Butyl ether of ethylene glycol: 4.5%.

Wetting agent: 0.1%.

Water: 41%.

2. Process for the formation of an anti-corrosion coating which is an acceptor of paint on the surface of soft steel, zinc or aluminum, especially characterized in that it consists of placing said surface in contact with the composition cited above.

3. Metallic article made of soft steel, zinc or aluminum, wherein the surface is covered with a film obtained by application of the composition or the process cited above.

Composition de revêtement des métaux et ses applications.

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER résidant en France (Seine).

Demandé le 31 mars 1952, à 16^h 57^m, à Paris.

Délivré le 10 novembre 1953. — Publié le 22 mars 1954.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 octobre 1951, au nom de
M. Robert M. SOWERS. — Déclaration du déposant.)



La présente invention est relative à une composition et à un procédé pour le traitement des surfaces d'acier doux, de zinc et d'aluminium afin de fournir une base pour les peintures et a trait plus particulièrement à une dispersion aqueuse acide contenant des matières résineuses spécifiques qui, lorsqu'on les applique convenablement à une surface d'acier, de zinc ou d'aluminium, produit sur ces surfaces une pellicule de protection améliorée et propre à recevoir la peinture.

Dans la technique du traitement des surfaces d'acier doux, de zinc et d'aluminium pour constituer une base de peinture, il est bien connu de préparer d'abord la surface à peindre en la traitant par un acide destiné à nettoyer la surface et en même temps à la laisser dans un état qui ne favorise pas les phénomènes de corrosion. On a couramment utilisé l'acide phosphorique à cet effet et son emploi est en général suivi de l'application d'une solution contenant une petite quantité de chrome hexavalent. On a proposé dans le brevet U.S.A. n° 2.296.070 déposé le 22 septembre 1936 de traiter une surface métallique par une émulsion aqueuse d'acide phosphorique contenant une petite quantité de résine alkyde modifiée par un phénol dans un solvant des résines et une quantité assez grande d'oxyde ferrique avec un agent mouillant. et, après séchage, de traiter la surface par une solution d'acide phosphorique contenant du chrome hexavalent, de cuire la pièce et d'appliquer ensuite une couche finale de peinture, d'émail, de vernis ou autre produit analogue. Ce brevet fait connaître surtout que les surfaces métalliques pourvues d'une première couche de peinture, peuvent avec avantage être mises à l'abri de la rouille en mettant la surface de la première couche de peinture en contact avec une variété de solutions acides. On a en outre proposé dans le brevet U.S.A. 2.385.800 déposé le

27 février 1941 de combiner les opérations subséquentes classiques de mise en état d'une surface métallique en vue d'y appliquer la peinture, par nettoyage, recouvrement chimique et application d'une première couche de peinture (couche de fond) avant l'application du revêtement de finition, en une seule opération en incorporant une résine appropriée comme véhicule dans une émulsion phosphorique aqueuse contenant un agent émulsifiant à cation actif. Ces diverses solutions présentent certains inconvénients pratiques, par exemple le procédé du brevet n° 2.296.070 ajoute encore un autre stade dans le procédé courant de préparation des surfaces métalliques pour la peinture, ce qui accroît le coût de la peinture et que le procédé du brevet 2.385.800 en supprimant complètement l'emploi de la peinture présente les inconvénients de sacrifier l'aspect extérieur et de réduire l'efficacité anti-rouille.

La présente invention est relative à un procédé grâce auquel on peut supprimer l'opération de revêtement de la surface métallique par une couche de fond de peinture et appliquer la couche finale de peinture directement sur le revêtement produit par le traitement chimique primaire de l'invention. En un certain sens, la présente invention est un perfectionnement du traitement proposé dans le brevet n° 2.296.070 en ce qu'elle fournit un procédé en deux stades pour peindre une surface métallique, à savoir le traitement chimique primaire suivi de l'application du revêtement de peinture de finition, et élimine complètement le traitement classique par le chrome hexavalent que l'on considérait jusqu'ici comme indispensable. On a constaté que la composition et les revêtements formés en employant le procédé selon l'invention sont particulièrement avantageux pour les boîtes destinées aux produits alimentaires, aux huiles, etc. quand on les recouvre d'une couche usuelle de

verniss, dans la préparation des tôles de carrosseries d'automobiles pour la peinture et pour le traitement des surfaces de zinc galvanisées par immersion à chaud ou de zinc massif. L'emploi, dans la présente composition, de l'eau comme véhicule en remplacement des solvants organiques utilisés jusqu'ici réduit les risques dans le traitement et fournit une solution qui réagit mieux avec la surface sous-jacente. De plus, le procédé réduit considérablement la période d'attente nécessaire entre l'application du traitement chimique primaire et l'application du revêtement de finition.

En général, la composition selon l'invention comprend de l'acide phosphorique, une résine alkyde modifiée par une huile et un solvant des résines approprié, un pigment approprié et un agent de couplage pour améliorer la solubilité mutuelle de la phase huileuse et du véhicule aqueux, et une petite quantité d'un agent mouillant. La composition envisagée pour traiter la surface d'un métal tel que l'acier doux, le zinc ou l'aluminium peut comprendre les composants suivants à peu près dans les proportions indiquées :

Acide phosphorique, 5 à 15 %;

Résine alkyde modifiée par une huile, 5 à 15 %;

Pigment comprenant de l'oxyde de fer et/ou de l'argile, 10 à 25 %;

Solvant de résine, 10 à 30 %;

Alcools aliphatiques et éther de glycol, 1 à 10 %;

Agent mouillant, 0,01 à 0,5 %;

Eau, 25 à 50 %.

L'acide phosphorique a pour double rôle dans la composition d'aider à la formation d'une émulsion d'huile dans l'eau et d'attaquer le métal sous-jacent en formant avec lui un revêtement insoluble caractéristique de phosphate. Pour la grande majorité des applications, on a constaté que des proportions d'acide phosphorique inférieures à 5 % sont inefficaces pour produire une pellicule suffisamment adhérente et on a trouvé que la résistance à la corrosion par une asperersion salée était trop faible pour être satisfaisante. L'acide phosphorique en proportions de 5 à 15 % donne satisfaction pour les traitements caractéristiques des corps de carrosserie automobile en tôle, pour les boîtes de conserve métalliques et les autres applications superficielles sur l'acier. Il faut cependant remarquer que pour le traitement de surfaces d'acier qui ont été préalablement sablées, on constitue un revêtement adhérent satisfaisant en partant de solutions dont les teneurs en acide phosphorique peuvent aller de 2 % à 15 % environ. En outre, sur des surfaces galvanisées par immersion à chaud on

a utilisé avec succès des concentrations aussi faibles que 1 %. On obtient les meilleurs résultats avec des concentrations d'acide phosphorique d'environ 9 à 10 %. Les proportions d'acide phosphorique dans le domaine de 5 à 15 % forment des compositions qui ont un pH d'environ 1,5 à 0,5, c'est-à-dire beaucoup plus acide que les produits précédemment utilisés à cet effet qui avaient des pH d'à peu près 4.

Une catégorie, assez limitée, de matières résineuses a donné satisfaction pour l'objet de l'invention. Ces matières comprennent les résines alkyde modifiées à l'huile, la quantité d'huile utilisée pour modifier les résines alkyde variant environ entre 30 % et 70 %. De plus des résines alkyde modifiées à la fois par l'huile et par le phénol ont également été trouvées appropriées. De même, et bien qu'il soit connu que les résines mélamine sont extrêmement sensibles aux acides et que ceux-ci les fassent durcir (« set »), on a constaté que les résines alkyde modifiées par l'huile, en mélange avec des proportions de résines mélamine qui peuvent atteindre 10 % des résines alkyde produisent, contrairement à toute attente, des pellicules supérieurement adhérentes qui présentent une excellente résistance à la corrosion.

Les huiles pouvant être utilisées pour modifier les résines alkyde comprennent aussi bien des huiles siccatives telles, par exemple, que l'huile de lin, l'huile de périlla, l'huile de poisson, l'huile de tung, l'huile d'oiticea que les huiles semi-siccatives ou non siccatives, telles que l'huile de soja, l'huile de ricin déshydratée, l'huile de coco, etc.

La portion pigmentaire du produit a pour rôle de lui donner du corps et d'aider à maintenir la dispersion des éléments qui s'est révélée très difficile aux faibles valeurs de pH utilisées. A ce sujet, bien qu'on puisse utiliser indifféremment l'oxyde rouge de fer ou l'argile ou leur mélange, une proportion de charge inférieure à 10 % environ est insuffisante pour maintenir la dispersion. On a constaté que la présence d'impuretés dans l'oxyde de fer telles que des carbonates, avait pour résultat un pigment qui n'est pas entièrement satisfaisant et pour obtenir les meilleurs résultats il est préférable d'utiliser une qualité de pigment formé d'oxyde et d'argile.

Pour faciliter le mélange du produit qui fait l'objet de l'invention, un solvant est indispensable pour la fraction résineuse. Les résines alkyde peuvent être convenablement dissoutes dans une variété de solvants du type hydrocarbure, tels que le toluène, le xylène, les « spirits » minéraux, le naphte à capacité élevée de dissolution ou les hydrocarbures chlorés tels que le

trichloréthylène, le dichlorure de méthylène, etc.

Comme agents aptes à améliorer la solubilité mutuelle de la phase huileuse et de l'eau, on a constaté que les alcools aliphatiques et les éthers de glycol étaient particulièrement avantageux. On peut utiliser l'alcool isopropylique, l'alcool butylique, les éthers méthyliques, éthyliques et butyliques de l'éthylène glycol et du diéthylène glycol et particulièrement l'isopropanol et l'éther butylique de l'éthylène glycol. Des mélanges de ces solvants sont également satisfaisants. La présence du solvant mutuel n'est pas nécessaire à la formation d'une dispersion efficace, mais la formation de la dispersion en est nettement facilitée et la résistance du revêtement à la corrosion en est accrue de sorte qu'il est indiqué et préférable de l'employer.

Pour augmenter l'effet d'étalement et l'uniformité de la répartition de la composition sur la surface traitée, on a trouvé qu'il est préférable d'incorporer à la solution une petite proportion d'un agent mouillant en proportion d'environ 0,01 % à 0,5 %. Le type d'agent mouillant n'est pas impératif et on a constaté que dans les limites indiquées ci-dessus, n'importe quel agent mouillant connu qui rentre dans les catégories non-ioniques, cationiques et anioniques peut être utilisé et donner satisfaction. Parmi les agents mouillants dont on a constaté l'utilité, on peut citer : les alcools sulfonés supérieurs, tels qu'oléique et myristique, le lauryl sulfate de sodium, les produits de condensation de l'acide bêta-naphtalène sulfonique avec des alcools à 3 carbones ou davantage, les alkyl aryl sulfonates, les alkyl aryl éthers de polyéthylène glycol, les produits de condensation de l'acide oléique et de l'amino-éthanolamine, etc.

Pour préparer la composition, on mélange intimement dans un broyeur à boulets les quantités indiquées de résine, de pigment et de solvants organiques. On peut alors ajouter l'acide phosphorique, l'eau et l'agent mouillant dans le broyeur à boulets et on continue le broyage jusqu'à homogénéité de la composition. On peut alors l'étendre par pulvérisation ou au pinceau sur le métal et on a obtenu quelques faibles résultats par immersion du métal dans la composition. L'application de la composition peut se faire à la température ambiante et on règle de préférence la quantité de composition appliquée pour que le revêtement formé sur la surface du métal ait, après séchage une épaisseur d'environ 0,010 à 0,023 mm. On a constaté que cette épaisseur particulière représente le revêtement optimum en ce qui concerne la résistance à la corrosion par aspersion de sel, l'adhérence et l'aptitude générale à recevoir la couche finale de peinture.

On donnera ci-dessous des exemples non limitatifs pour expliquer avec plus de détails la composition et le procédé suivant l'invention :

Exemple 1 :

Résine alkyde phénolée à l'huile de moyenne viscosité « medium long oil » (52 % d'huile), 10,7 %;

Oxyde de fer, 16,0 %;

Argile (qualité pigment), 9,2 %;

Toluène, 10,7 %;

Butyl cellosolve, 4,2 %;

Agent mouillant, 0,1 %;

Eau pour compléter à 100 %.

A la composition de l'exemple 1 on a ajouté des proportions variables d'acide phosphorique, soit 1,5, 7 1/2, 10, 12 1/2 et 15 % et par application de la composition à des surfaces de fer, de zinc et d'aluminium, on a constitué des revêtements adhérents d'un brun-rouge à toutes les concentrations de l'acide phosphorique supérieures à 5 % et on a formé des revêtements comparables sur des surfaces de zinc avec la solution à 1 %. Après application d'une couche de peinture de finition d'un type standard, on a constaté la résistance satisfaisante de toutes ces surfaces à la corrosion dans un essai standard par aspersion salée.

Exemple 2 :

Acide phosphorique, 10 %;

Résine alkyde phénolée à l'huile de moyenne viscosité (52 % d'huile), 10,7 %;

Toluène, 10,7 %;

Ether méthylique d'éthylène glycol, 4 %;

Agent mouillant, 0,1 %;

Eau pour compléter à 100 %.

On a ajouté à la formule ci-dessus diverses proportions d'argile de qualité pigment et d'oxyde de fer, proportions allant de 5 % à 40 %, en faisant varier dans le mélange ainsi ajouté les proportions de 100 % d'argile à 100 % d'oxyde de fer. On a constaté que les quantités d'argile seule, d'oxyde de fer seul ou de leurs mélanges dans le domaine de 10 à 25 % en poids de la composition fournissaient des revêtements de résistance satisfaisante à la corrosion, mais que des quantités inférieures à 10 % donnaient des revêtements d'une résistance trop faible à la corrosion. Les quantités supérieures à 25 % donnent une matière qui, tout en étant chimiquement appropriée à fournir un revêtement, est trop épaisse pour qu'il soit possible de la pulvériser (vaporiser) et de l'appliquer uniformément. On a fait varier la proportion de solvant des résines dans la composition de l'exemple 2 entre 5 et 40 % par intervalles de 5 % et on a constaté que les quantités comprises entre 10 % et 30 % produisaient une dispersion huilée dans l'eau qui possédait la

fluidité désirable et l'aptitude à résister à la sédimentation nécessaire pour assurer le succès de l'application. On a de même substitué d'autres solvants des résines au toluène et au xylène, tels que le trichloréthylène, les éthers méthyliques et éthyliques de l'éthylène glycol, l'acétate de butyle et la térébenthine pour des résines modifiées par des huiles de haute viscosité (« high oils ») et on a obtenu des résultats analogues.

On a également fait varier la proportion de solvant mutuel entre 1 % et 10 %, car on a constaté que des quantités inférieures à environ 1 % ou supérieures à environ 10 % n'apportent aucun avantage appréciable. L'éther butylique de l'éthylène glycol en proportion d'environ 4 % a fourni la pellicule la plus satisfaisante, complètement exempte de soufflures (ampoules) et extrêmement lisse et adhérente.

Exemple 3 :

Acide phosphorique, 10 %;
Oxyde de fer, 16 %;
Argile, 9 %;
Ether butylique d'éthylène glycol, 4 %;
Agent mouillant, 0,1 %;
Eau, le solde.

On a ajouté à cette composition un certain nombre de résines alkyde modifiées en quantités variant de 5 à 15 %, telles par exemple que : une résine alkyde modifiée par une huile siccatrice dans la proportion de 335 l d'huile par 100 kg de résine; une résine alkyde modifiée par une huile de moyenne viscosité, résine qui était phénolée et modifiée par 52 % d'huile siccatrice; une résine alkyde modifiée par environ 32 % d'huile non siccatrice, une résine alkyde modifiée par de la colophane et de l'huile, contenant environ 33 % d'huile, etc et on a formé dans chaque cas un revêtement d'adhérence et de résistance à la corrosion satisfaisantes sur la surface de corps en acier, en aluminium et en zinc.

Les meilleurs revêtements ont été obtenus en utilisant une composition qui contenait des composants dans les pourcentages ci-après :

Résine alkyde modifiée par une huile de viscosité moyenne phénolée dans le toluène (50 % de solides), 19,5 %;

Oxyde de fer, 13,5 %;
Argile (qualité pigment), 7,7 %;
Acide phosphorique (75 %), 4,5 %;
Agent mouillant, 0,1 %;
Eau, 41 %.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits qui n'ont été cités qu'à titre d'exemple.

RÉSUMÉ

L'invention a principalement pour objets :

1° Une composition de revêtement destinée à attaquer la surface d'un métal tel que l'acier doux, le zinc ou l'aluminium et à former sur cette surface un revêtement anti-corrosion et accepteur de peinture, ladite composition étant remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

a. Elle comprend une solution aqueuse acide d'acide phosphorique, une résine alkyde modifiée par une huile en solution dans un solvant hydrocarboné, un pigment tel que de l'oxyde de fer ou de l'argile de qualité pigment, ou des mélanges de ceux-ci, et un agent mouillant, l'acide phosphorique étant en proportion de 1 à 15 % environ et ledit pigment en proportion de 10 à 25 % environ.

b. Ladite composition contient un solvant mutuel de la solution aqueuse et de la résine et a un pH compris entre 0,5 et 1,5.

c. Ladite composition est formée des composants suivants :

Acide phosphorique, 5 à 15 %;
Résine alkyde du type phénolique, modifiée par une huile de viscosité moyenne contenant 10 % de résine mélamine, 5 à 15 %;
Pigment, 10 à 25 %;
Oxyde de fer, 0 à 25 %;
Argile, 0 à 25 %;
Solvant de résine, 10 à 30 %;
Solvant mutuel, 1 à 10 %;
Agent mouillant, 0,01 à 0,5 %;
Eau, 25 à 55 %.

d. Ladite composition est formée des composants suivants :

Acide phosphorique, 5 à 15 %;
Résine alkyde modifiée à l'huile, 5 à 15 %;
Pigment, 10 à 25 %;
Oxyde de fer, 0 à 25 %;
Argile, 0 à 25 %;
Solvant de résine, 10 à 30 %;
Solvant mutuel, 1 à 10 %;
Agent mouillant, 0,01 à 0,5 %;
Eau, 25 à 55 %.

e. Ladite composition est formée des composants suivants :

Résine alkyde phénolée, modifiée à l'huile de viscosité moyenne dans le toluène (50 % de solide), 19,5 %;
Oxyde de fer, 13,5 %;
Argile (qualité pigment), 7,7 %;
Acide phosphorique (75 %), 13,7 %;
Ether butylique d'éthylène glycol, 4,5 %;
Agent mouillant, 0,1 %;
Eau, 41,0 %.

2° Un procédé de formation d'un revêtement anti-corrosion et récepteur de peinture sur la

surface de l'acier doux, du zinc ou de l'aluminium, remarquable notamment en ce qu'il consiste à mettre en contact ladite surface avec la composition précitée.

3° Un article métallique en acier doux, zinc ou aluminium dont la surface est recouverte d'une pellicule obtenue par application de la composition ou du procédé précités.

SOCIÉTÉ CONTINENTALE PARKER.

Par procuration :

Cabinet LAVOIX.